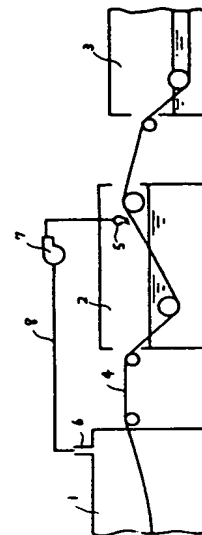


- (54) CONTINUOUS ANNEALING AND PICKLING LINE FOR STEEL STRIP  
 (11) 57-164989 (A) (43) 9.10.1982 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-47251 (22) 1.4.1981  
 (71) NITSUSHIN SEIKOU K.K. (72) KATSUHIKO FUJII(1)  
 (51) Int. Cl. C23G1/08, C21D1/00

**PURPOSE:** To economize resources and to reduce the cost of production by connecting a gas wiping nozzle to a waste gas discharge part of an annealing furnace via a pressure increasing device and spraying the waste gas of the annealing furnace to a steel strip.

**CONSTITUTION:** A salt bath 2 and a pickling tank 3 are disposed successively behind a catenary type annealing furnace 1, and a steel strip 4 is annealed and pickled by these. A gas wiping nozzle 5 is provided on the outlet side of the bath 2 along the width direction of the steel strip, and a waste gas pipe 6 is provided in the furnace 1. The pipe 6 and the nozzle 5 are connected by a pipe 8 having a pressure increasing blower 7 to discharge the waste gas to the steel strip 4 through the nozzle 5. In this way, resources are economized and the cost of production is reduced by utilizing the waste gas of the furnace 1.

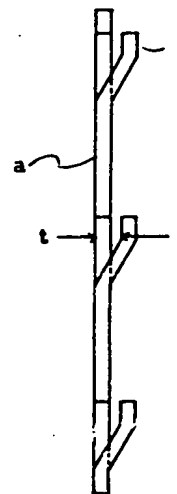


(54) ELECTROLYZING METHOD FOR AQUEOUS ALKALI CHLORIDE SOLUTION

- (11) 57-164990 (A) (43) 9.10.1982 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-49412 (22) 3.4.1981  
 (71) TOYO SODA KOGYO K.K. (72) TAKAO SATOU(1)  
 (51) Int. Cl. C25B1/46, C25B11/03

**PURPOSE:** To make the electrolysis with high electric power efficiency possible by a low electrolytic cell voltage by using a perforated and punched metal electrode of punching type as one or both of anode and cathode and performing electrolysis by leaving a spacing below specific one between both electrodes.

**CONSTITUTION:** One sheet of a metallic plate which is a base material is cut and pressed to make a perforated and punched electrode of punching type. It is preferable to dispose the respectively punched pieces zigzag. The projected numerical aperture of the pieces 1 is set at  $\leq 30\%$ , and the depth of punching at  $\leq 5\text{mm}$ . This is used in such a way that the pieces 1 are located on the electrode chamber side and the surface (a) directs toward the diaphragm. Thereupon, this perforated and punched metallic electrode is used as one or both of anode and cathode, and the distance between both electrodes is maintained at  $\leq 2\text{mm}$ . The anode and cathode chambers are segmented by the diaphragm and an aq. alkali chloride soln. is supplied into the anode chamber, whereby chlorine is produced from the anode chamber and hydrogen and caustic alkali are produced from the cathode chamber.

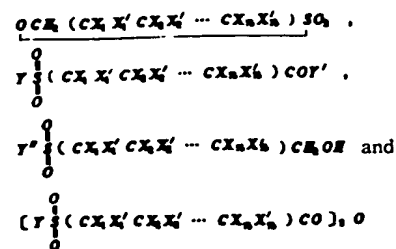


(54) PRODUCTION OF ( $\omega$ -FLUOROSULFONYL)HALOALIPHATIC CARBOXYLIC ACID FLUORIDE

- (11) 57-164991 (A) (43) 9.10.1982 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-48383 (22) 2.4.1981  
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) MASATO HAMADA(2)  
 (51) Int. Cl. C25B3/08

**PURPOSE:** To produce ( $\omega$ -fluorosulfonyl)haloaliphatic carboxylic acid fluoride simply and easily by fluorinating the compds. expressed by the specific formula electrolytically in liquid hydrogen fluoride.

**CONSTITUTION:** At least 1 kind of compds. expressed by the formula are put in liquefied hydrogen fluoride and are electrolytically fluorinated under agitation. In the formula, n is 1~4 integers,  $X_{1-n}$  and  $X'_{1-n}$  are H, Al or F; Y is an alkyl group of 1~8 carbon numbers, OH, Cl, F or OR, R is an alkyl group of 1~8 carbon numbers; Y' is Cl, F, OH or OR' and R' is alkyl group of 1~8 carbon numbers; Y'' is Y or OM, and M is an alkali metal. Electrolysis is accomplished under atmospheric pressure at about 1~80wt% concns. of the raw materials compds., about 1~10A/dm<sup>2</sup> current density, and about 20~80°C electrolyzing temps. It is preferable to flow about 80~200% quantity of electricity of theoretical quantity of electricity.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-164990

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 B 1/46  
11/03

識別記号

庁内整理番号  
6761-4K  
6761-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 塩化アルカリ水溶液の電解方法

① 特 願 昭56-49412  
② 出 願 昭56(1981)4月3日  
③ 発 明 者 佐藤孝男

新南陽市大字富田1707番地

④ 発 明 者 川寄信弘

新南陽市大字富田1692番地

⑤ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社

新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発明の名称

塩化アルカリ水溶液の電解方法

2 特許請求の範囲

- 1) 隔膜を用い陽極室と陰極室とを区別し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して、陽極室より塩素、陰極室より水素並びに苛性アルカリを製造する方法において、打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を陰・陽極のいずれか一方、又は両方の電極として用い、かつ、陽極、陰極との極間距離を2mm以下に維持して電解することを特徴とする塩化アルカリ水溶液の電解方法。
- 2) 打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の投影開口率が50%以下である特許請求の範囲第1項記載の電解方法。
- 3) 打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の打ち押し深さが5mm以下である特許請求の

⑥ 範囲第1項または第2項記載の電解方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、隔膜を用いた塩化アルカリ水溶液の電解において、低電圧で高いエネルギー効率で苛性アルカリを製造する新規な電解方法に関するものであり、更に詳しくは、隔膜を用い陽極室と陰極室とを区別し陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給し、陽極室より塩素、陰極室より水素並びに苛性アルカリを製造する電解、就中食塩水溶液を電解する際に、特定の形状を持つ電極を用い、かつ、陽極、陰極との極間距離を特定の範囲以下に保つことにより極めて低い電圧で高い電力効率で苛性ソーダを製造する新規な方法を提供するものである。

陽イオン交換膜を隔膜として食塩水溶液の電解を行ない塩素及び苛性ソーダを製造する方法は公知である。この陽イオン交換膜を用いる電解方法は、陰極室で生成する苛性ソーダ中に混入する食塩の量が極めて少なく、又、水銀法やアスベスト

法などに比較して公害問題もなく近年になって特に注目されてきた。

陰極室で得られる苛性ソーダの濃度及び電流効率を高くするべく陽イオン交換膜の開発、改良がなされ、最近では20%以上の苛性ソーダが90%以上の高い電流効率で得ることができるパーフルオロカーボン重合体を基材とした陽イオン交換膜が開発され、一部では商業化なされようとしている。他方、近年省エネルギーが世界的に進行しつつあり、この見地からこの分野においては電解電力を極力抑えること、即ち、電解電圧を極力低下させることが強く望まれている。

イオン交換膜法食塩電解にあって、電極として通常、発生するガスを電極の背後に抜け易くするためにエキスパンドメタル、ロッド状、金網状、そして打ち抜きタイプのパンチメタルなどの多孔性電極が使用されている。これまで電解電圧を低下させる目的で前述の電極自体の組成や極間距離をコントロールしたり、あるいは陽イオン交換膜の組成、交換基の種類を特定化する等の種々の手

れているが、このようなロッド状の電極においては、一本一本のロッドの取り付け精度や、又、対極との位置関係を正確に保たねばならないという高度な技術を要求する一方、一ヶ所でも遠くば隙隙を破壊するという重大な問題がある。

従って、以上述べたこれまで公知の技術の問題、即ち、隔膜と電極との間の電解液、並びに発生する気泡に起因する高電槽電圧、低電力効率の問題や、高い精度が要求される電極による電槽コストの増大の問題が一挙に解決される電解方法の開発が強く望まれる。

本発明者らは、これらの問題点を解決すべく、即ち、従来より一層低電圧で、しかも複雑な電槽構造を必要としない塩化アルカリ水溶液の電解方法を見い出すことを目的として鋭意研究した結果、これまで問題となっていた極間に存在する電解液並びに電極で発生する気泡によるIR損を極力小さくする手段を見い出し、前記目的を達成し、本発明に到達した。

即ち、本発明は隔膜を用いて陽極室と陰極室と

## 特開昭57-164990(2)

段が提案されている。例えば、陽イオン交換膜とそれぞれの電極との間に存在する電解液、並びに発生した気泡によるIR損を極力小さくするために陽極、陰極との間隔を狭くしようとするのが試みられている。しかしながら、特開昭54-77285号公報、特開昭54-11079号公報にみられるように、前述の如き多孔性電極を使用する場合、ある極間距離以下になると逆に電槽電圧が急上昇し、むしろ電極と陽イオン交換膜との間に特定の距離をおかねばならない。こうして、従来公知の電解法においては、電極で発生する気泡の放出を十分許すように隔膜と電極との間隔を特定する範囲内に維持するために陽イオン交換膜の固定方法や、電極面の仕上げ精度の改善の工夫やまた、スペーサーなどの使用による極間距離の工夫が行われてきた。

又、特開昭54-60278号公報にみられるように、丸棒をスダレ状に配置した、いわゆるロッドタイプの電極を用いて隔膜を介して陽極、陰極を千鳥状に位置させて電槽電圧の低減が試みら

を区割し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して、陽極室より塩素、陰極室より水素並びに苛性アルカリを製造する方法において、打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を陰・陽極のいずれか一方、又は両方の電極として用い、かつ陽極、陰極との極間距離を2mm以下に維持して電解することを特徴とする塩化アルカリ水溶液の電解方法を提供するものである

本発明者らの検討によれば、打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を用いると、これまでのエキスパンドメタル、金網又は打ち抜きタイプのパンチメタルなどの多孔性電極を用いた場合と異なり、極間を狭くするに伴ない電槽電圧が低下し、極間距離がゼロ、即ち、陽極と陰極が隔膜を挟んで可及的に近接した場合においても電圧上昇が見られず、極めて低い電解電圧で塩化アルカリ水溶液の電解が可能であるというこれまでの公知の技術と異なる知見を得たのである。かくして、これまでにない全く新しい形状を有する多孔性メタルを電極として用い、かつ、特定する極間距離以下

で電解を行なうことにより初めて低電槽電圧で高電力効率で電解が可能となったのである。

以下、本発明について更に詳述する。

第1図に本発明で用いる打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の代表例を示す。

これまで公知のパンチメタル多孔性電極は、全て打ち抜きされているのに対し、本発明の電極は打ち押しされた片が裏面に残されている、いわゆる、おろし金状の電極である。そして本発明においては、打ち押しした側の面が隔壁側、打ち押しされた片がくる面が極室側に向くように配置される。更に隔壁を挟んだ陽極と陰極との極間距離は少なくとも2mm以下にする。

打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を用いる場合、極間距離がゼロ、即ち、隔壁を挟んで陽極と陰極とが可及的に近接するとき特に本発明の効果が発揮される。

実際的には、電極面全面にわたり極間距離をゼロにすることは通常の電極の製作精度、具体的には電極面の仕上げ精度の面からいって到底難しく、

場合によっては電槽内の一部の電極間においては1~2mmの間隔を持たざるを得ないが、本発明の打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を用いると極間距離が狭くなくても電槽電圧の急上昇がみられないので、このような場合においても本発明の効果は充分発揮される。

本発明で用いる打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極は、一枚の基材のメタル板をカット、プレスすることで簡単に製造することができるので、製作コストも非常に安価で、しかも大量生産が可能であるという大きな利点も本発明の特徴といえよう。かくして、本発明の打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極は、陰・陽極のいずれか一方、又は両方の電極としてそれぞれ陽極室、陰極室を有した従来公知の堅型の隔膜法電解槽に隔壁を挟んで極間距離が少なくとも2mm以下になるように取り付けられる。

極間距離を2mm以下に保つ手段は公知の方法が採用される。例えば、隔壁及びガスクケットの厚みを考慮して電極面が電槽枠よりせり出すように一方

の電極を取り付ける方法や、バネ等の弾性体を利用して電解時に常に一方の電極が機械的に対向する電極面に押し付けられるようにする方法などがあ

る。本発明で用いられる電極材質としては公知のものが用いられる。陽極としてはチタン基材の表面に白金族金属又はこれらの化合物の被膜を形成したものが、耐性及び塩素過電圧が小さく電圧ロスが少なくて好ましい。又、陰極としては、鉄、ニッケル、ステンレスなどの金属をそのまま使用することともできるが、水素過電圧を小さくする目的で、鉄、ニッケル、ステンレスなどの基材の表面に白金族金属やニッケル化合物などの被膜を形成したものが好ましい。

更に本発明を言及する。

第2図は第1図におけるA-A'面での断面図を示す。

打ち押しされた片1が極室側に位置し、a面が隔壁側に向かうように用いられる。

打ち押しされた片1の大きさは特に限定されないが、

一般的に巾は2~50mm、長さ2~50mmが好ましく、中でも巾、長さとも5~20mmで好ましい。又、打ち押しされた片同志の間隔は特に限定されないが、1~20mmが好ましく、それぞれの打ち押しされた片の配置としては格子状でも千鳥状でもよいが、電解液の一方的な流れを作らないために千鳥状に位相する方が好ましい。

更に本発明者らの検討によれば、打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の投影開口率が50%以下である場合、更に一層本発明を効果的にする。即ち、極めて低い電槽電圧で電解が可能となる。打ち押しされる片の高さ及び打ち押し深さ(第2図中c)によって投影開口率は異なってくるが、この投影開口率を50%以上にすると極間距離を狭くした場合、電槽電圧の低下の割合が小さくなることが判明した。投影開口率は打ち押しされる片の形状にもよるが、50%以下であれば電槽電圧の低減効果は大きく、特に10%以下にすることにより極めて効果的であることが判明した。又、このとき更に打ち押し深さが5mm以下である場合、

特に好ましくは3mm以下になると極間距離がゼロになるとき極めて著しい電槽電圧の低減効果がみられ、本発明を更に有効ならしめるものである。

本発明で用いられる隔膜としては、アスベスト膜、陽イオン交換膜等が使用される。

アスベスト膜を用いる場合は、従来の金網状の陰極上にアスベストスラリー積層し、そして対極である陽極に本発明の打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を拡張可能型にして電槽の陽極取り付け枠に装着して電解することが可能であり、又、陰極に本発明の打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を用いることもできる。

陽イオン交換膜を用いる場合、特に限定されず一般に塩化アルカリ水溶液の電解に使用されるものが全て採用される。

イオン交換基としては、スルホン酸基、スルホンアミド基あるいはカルボン酸基などいずれでもよいが、ナトリウム塩率のよいカルボン酸基又はカルボン酸基とスルホン酸基を組み合わせた型の陽イオン交換膜が適している。陽イオン交換膜の

基材としては、パーフルオロカーボン重合体のものが耐塩素性の面で特に好ましい。

陽イオン交換膜が電極に組み込まれる場合、通常、陽イオン交換膜の電解時に発生する気泡などによる振動をなくすために陽極側に常に押えつけられている状態が好ましく、このため陰極室の内圧を陽極室の内圧より高くする手段が構じられる。

本発明を行なう場合の電解条件としては、従来公知の電解条件が採用される。電流密度は $10 \sim 70 \text{ A/dm}^2$ 、電解温度は $50 \sim 95^\circ\text{C}$ 、陰極室苛性アルカリの濃度は $15 \sim 50 \text{ wt\%}$ 及び陽極室塩化アルカリ濃度は $2 \text{ N} \sim$ 飽和濃度、又、陽極室のpHは $0.8 \sim 5$ の広い範囲での応用が可能である。

かくして陰・陽極のいずれか又は両方の電極として打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極を用い、かつ、隔膜を挟んで電極間の距離を2mm以下に保って塩化アルカリ水溶液の電解を行なうことにより極めて低い電槽電圧で苛性アルカリを製造することが可能となり、又更に、打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の形状に関し、その

83

投影開口率及び打ち押し深さ等の工夫により、一層の電槽電圧の低減が期待できる。

以下、実施例により本発明の態様を示すが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではないことはいうまでもない。

尚、第3、4、5図に示す如き打ち押し片の形状を変えたパンチメタル多孔性電極も本発明において実施することができる。

#### 実施例1

膜有効面積 $2 \text{ dm}^2$ なる型型の2室型電解槽の陽極室に食塩水、陰極室に水を供給して食塩水の電解を行なった。

陽極として第1図に示す打ち押しタイプのパンチメタルの外寸 $14 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$ のT1製電極(厚み $1.5 \text{ mm}$ 、打ち押し片寸法 $10 \times 10 \text{ mm}$ 、打ち押し片間隔 $5 \text{ mm}$ 、打ち押し深さ $2.5 \text{ mm}$ 、投影開口率 $5\%$ )に $\text{RuO}_2$ をコーティングして電槽に組み込んだ。一方、陰極として同じく第1図に示す形状の打ち押しタイプの外寸 $14 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$ のB1製パン

84

チメタル(厚み $1.5 \text{ mm}$ 、打ち押し片寸法 $10 \times 10 \text{ mm}$ 、打ち押し片間隔 $5 \text{ mm}$ 、打ち押し深さ $2.5 \text{ mm}$ 、投影開口率 $5\%$ )を用いた。

隔膜として陽イオン交換膜(デュボン社製、製品名ナフィオン295)を使用した。

電解条件は電流密度 $50 \text{ A/dm}^2$ 、電解温度 $80^\circ\text{C}$ 、陽極室食塩濃度 $280 \text{ g/L}$ 、陰極室苛性ソーダ濃度 $29 \text{ wt\%}$ になるように供給食塩水及び水の量を調節し電解した。このとき電解時は陰極室の苛性ソーダ液レベルを陽極室液レベルよりも $40 \text{ cm H}_2\text{O}$ 高く保ち、陽イオン交換膜を陽極側に押しつけた。このとき陰極の位置を変化させ陽極との極間距離を種々変えて電槽電圧を測定した結果を第1表に示す。

尚、電解時において陰極室の苛性ソーダの電流効率は $90 \sim 92\%$ であった。

#### 比較例1

実施例1と同様の電解槽、陽イオン交換膜を用い、陽極として基材 $1.5 \text{ mm}$ のT1板より製作した+

インタメッシュのエキスパンドメタルをロール加工し、表面に  $\text{RuO}_2$  をコーティングしたもの、又、陰極として同様の形状の  $\text{Ni}$  製のエキスパンドメタルを用い、実施例 1 と同様の電解条件で食塩水の電解を行なった。

このとき陰極の位置を変化させ、陽極との極間距離を種々変えて電槽電圧を測定した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

電極形状	実施例 1 打ち押しタイプ パンチメタル	比較例 1 エキスパンドメタル
極間距離	電槽電圧	電槽電圧
6	3.65 ボルト	3.75 ボルト
5	3.60	3.68
4	3.56	3.66
3	3.53	3.67
2	3.48	3.75
1.5	3.47	3.81
1.0	3.45	3.84
0.5	3.44	3.90
0	3.43	3.95

## 比較例 2

陰極として厚み 2.5 mm、孔径 6 mm、孔間中心間隔 8 mm の  $\text{Ni}$  製の打ち抜きタイプのパンチメタルを使用し、一方、陽極として比較例 1 と同様の  $\text{RuO}_2$  コーティングしたエキスパンドメタルを使用した以外は実施例 2 と同様の電解槽、運転条件で食塩水の電解を行なった。

このときの陰極室苛性ソーダの電流効率は 95% であったが、電槽電圧は 4.08 ボルトであった。

## 実施例 3 ~ 6

陰極として外寸  $14 \times 14$  cm の  $\text{Ni}$  製の第 1 図に示す形状の打ち押しタイプのパンチメタル(厚み 1.5 mm、打ち押し片間隔 5 mm、打ち押し深さ 2.5 mm)を用い、このときの打ち押し片寸法 10 mm 巾、1.5 mm 高の打ち押し片を一部切断し、投影開口率がそれぞれ 5、10、30、50% になるように製作したのち、実施例 2 と同様の電槽にそれぞれ組み込み、実施例 2 と同様の陽イオン交換膜、同一電解条件で食塩水の電解を行なった。陽極とし

## 実施例 2

隔膜としてスルホン酸基とカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体よりなる陽イオン交換膜を用い、カルボン酸基を有する面を陰極側に向け、実施例 1 と同様の電解槽に組み入れ、陰極室の苛性ソーダ濃度を 35 wt%、陽極室食塩水濃度を 22.0% に調節する以外は実施例 1 と同一の電解条件にて食塩水の電解を行なった。

陽極として 1.5 mm 厚みの  $\text{Ti}$  板、及び陰極として同じく 1.5 mm 厚みの  $\text{Ni}$  板からなる第 4 図に示す打ち押しタイプのパンチメタル(打ち押し片寸法巾 15 mm、高さ 10 mm、打ち押し片間隔 5 mm、打ち押し深さ 2.5 mm、投影開口率ゼロ)を用いた。

尚、 $\text{Ti}$  製パンチメタル表面には  $\text{RuO}_2$  コーディングして陽極とし、陰極との極間距離がゼロになるように電槽に取りつけた。

このとき陰極室苛性ソーダの電流効率は 95% であり、電槽電圧は 3.51 ボルトであった。

て比較例 1 と同様の  $\text{RuO}_2$  コーディングしたエキスパンドメタルを使用し、それぞれの電槽において陰極は陽極側に機械的に押しつけて運転を行なった。それぞれの電槽電圧について第 2 表に示す。

第 2 表

実施例	投影開口率	電槽電圧
3	5%	3.57 ボルト
4	10	3.58
5	30	3.63
6	50	3.77

## 実施例 7 ~ 10

陰極として外寸  $14 \times 14$  cm の  $\text{Ni}$  製の第 1 図に示す形状の打ち押しタイプのパンチメタル(厚み 1.0 mm、打ち押し片間隔 5 mm、打ち押し片寸法、巾 10 mm、高さ 2.0 mm)を用いた。このとき打ち押し深さが 2、3、5、7 mm にそれぞれ打ち押しし、実施例 2 と同様の電槽にそれぞれ組み込み、実施例 2 と同様の陽イオン交換膜、電解条件で食

たものである。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

塩水の電解を行なった。陽極として比較例1と同様の  $\text{RuO}_2$  コーティングしたエキスパンドメタルを使用し、それぞれの電槽において陰極は陽極側に押しつけて運転した。

それぞれの電槽電圧について第3表に示す。

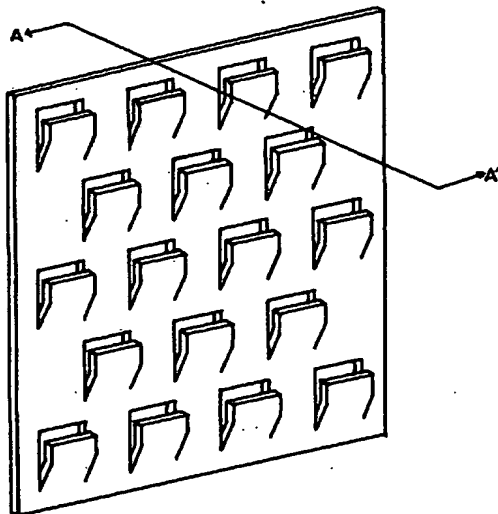
第3表

実施例	打ち押し深さ	電槽電圧
7	2	3.58 <small>ボルト</small>
8	3	3.60
9	5	3.63
10	7	3.70

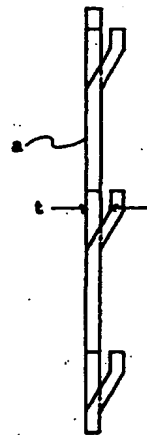
## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明に使用する打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の一例であり、第2図はA-A面での断面図である。

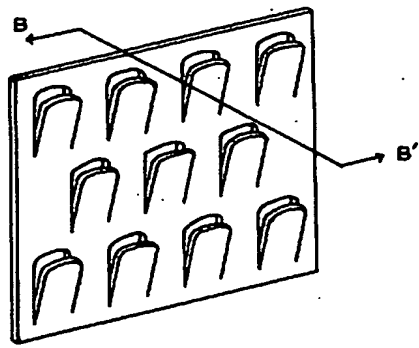
第3、4、5図は本発明に使用する打ち押しタイプのパンチメタル多孔性電極の変形態様を示し



第1図



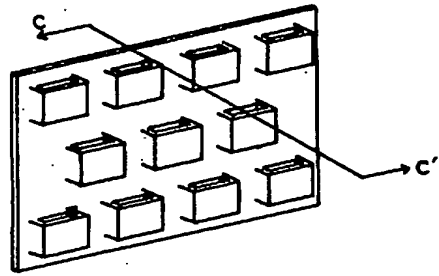
第2図



B-B' 断面图



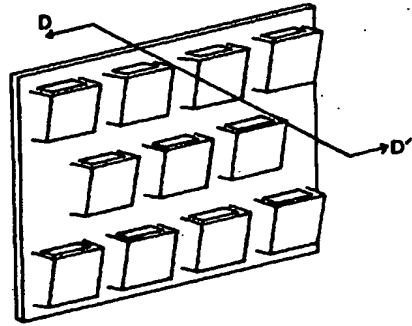
第 3 图



C-C' 断面图



第 4 图



D-D' 断面图



第 5 图